Über Oxyhydrochinon-derivate der Isatogenreihe

Die Umlagerung von Isatogen-derivaten in Isatine

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Werner Leonhardt

aus Gerzensee (Bern)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1924

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0086

Über Oxyhydrochinon-derivate der Isatogenreihe

Die Umlagerung von Isatogen-derivaten in Isatine

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Werner Leonhardt

aus Gerzensee (Bern)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1924

Herrn *Werner Leonhardt* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel erlaubt, eine verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. In der Chemischen Anstalt der Universität Basel.
2. In der Universitätsbibliothek Basel.
3. In der Schweizerischen Landesbibliothek Bern.

Genehmigt von der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. P. Ruggli und Dr. H. Rupe.

Basel, den 3. Juni 1924.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

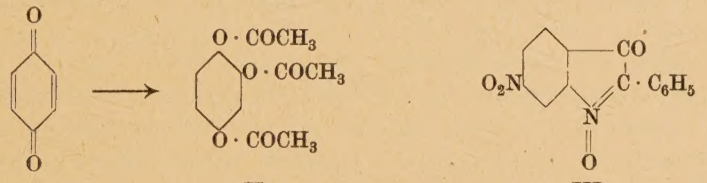
Prof. Dr. *F. Zschokke*
Dekan.

MEINEN LIEBEN ELTERN
GEWIDMET

Über Oxyhydrochinon-derivate der Isatogenreihe.

Lässt man auf Chinon (I) Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von etwas konzentrierter Schwefelsäure einwirken, so erhält man das Triacetat des Oxyhydrochinons[1]) (Formel II); es wird also die Chinongruppe zur Hydrochinonstufe reduziert, während eine neue Oxygruppe auftritt.

Lässt man dasselbe Reagens auf Isatogene, die bekanntlich von *P. Pfeiffer* auch als chinoide Substanzen erwiesen wurden, einwirken, so tritt eine ganz analoge Reaktion ein. So wurde aus dem tiefroten 2-Phenyl-6-nitro-isatogen[2]) (Formel III) eine gelbe, gut krystallisierte Substanz[3]) erhalten, welcher nach ihrer Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_8N_2$ die Formel eines Triacetats eines Oxyhydrochinons der Isatogenreihe zukommt. Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, die Konstitution dieser vor drei Jahren von *Ruggli* und *Bolliger*[4]) beobachteten Substanz aufzuklären.



I II III

Ein bisher nicht bekanntes Hydrochinon der Isatogenreihe (IV) bzw. sein Diacetat lässt sich leicht formulieren, eine dritte Hydroxyl- oder Acetoxylgruppe kann aber mangels einer verfügbaren Stelle im Pyrrolkern keinen Platz mehr finden. Wir mussten daher annehmen, dass sie in den Benzolkern gewandert ist und konnten auf dem Wege des Abbaus schliesslich beweisen, dass sie die 5-Stellung eingenommen hat, dass mithin dem Oxyhydrochinon-triacetat des Nitro-phenyl-isatogens die Formel V eines 1,3,5-Triacetoxy-2-phenyl-6-nitroindols zukommt.

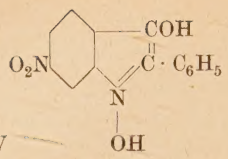
---

[1]) *J. Thiele*, B. **31**, 1247 (1898); A. **311**, 341 (1900).

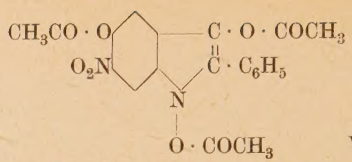
[2]) Wir gebrauchen die in *Richter*'s Lexikon der Kohlenstoffverbindungen angewandte Bezifferung, welche mit N = 1-Stellung beginnt.

[3]) Über die bei der Reaktion auftretenden Nebenprodukte werden wir demnächst berichten.

[4]) Diss. *A. Bolliger*, Basel 1921, S. 18 u. 51.

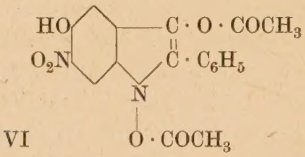


IV

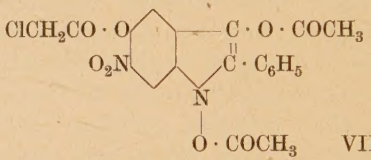


V

Um die Konstitution zu ermitteln, wurde zunächst eine stufenweise Verseifung vorgenommen. Kocht man das Triacetat (V) mit alkoholischer Salzsäure, so wird eine Acetylgruppe, und zwar die am Benzolkern stehende, abgespalten und man erhält ein Oxydiacetat (1,3-Diacetoxy-2-phenyl-5-oxy-6-nitroindol) der Formel VI. Das Hydroxyl dieser Verbindung lässt sich beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid glatt wieder acetylieren, und man erhält das Triacetat (V) zurück. Mit Chloressigsäure-anhydrid entsteht ein Chloracetoxydiacetat der Formel VII, welches aus analytischen Gründen dargestellt wurde.



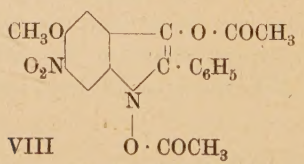
VI



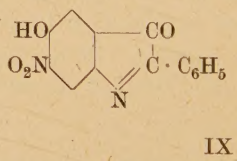
VII

A. Bolliger[1]) versuchte das 5-Oxy-diacetat (VI), welches als o-Nitrophenol in Alkali und Ammoniak tief violettrot löslich ist, mit letzterem Reagens weiter abzubauen und erhielt beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösung orangegelbe Blättchen vom Smp. 153—156°, deren Analyse am besten auf eine Formel $C_{32}H_{26}O_{13}N_4$ stimmte. Da die Konstitution dieses Körpers aber unklar blieb und sich das von uns dargestellte methylierte Produkt (VIII) als relativ alkalibeständig erwies, vermuten wir, dass bei der Ammoniakbehandlung die Nitrophenolgruppe in Mitleidenschaft gezogen wurde, und blieben daher bei sauren resp. neutralen Verseifungsmitteln.

Schon durch kurzes Stehen in kalter, konzentrierter Schwefelsäure, weniger gut durch Schmelzen mit Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid werden auch die beiden Acetoxylgruppen des Pyrrolkernes gespalten, doch erhält man hierbei nicht das freie Hydrochinon, sondern das um eine Molekel Wasser ärmere Keto-indolenin (IX).



VIII

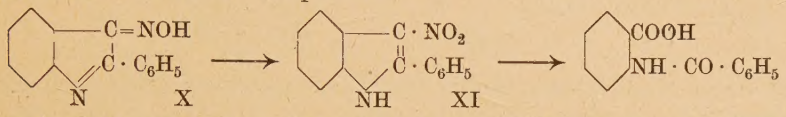


IX

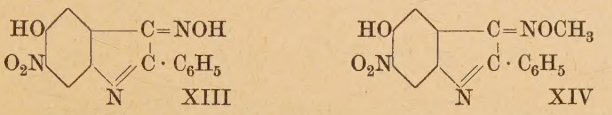
Auch diese Verbindung (IX) ist alkaliempfindlich; ihre Carbonylgruppe liess sich durch quantitative Bildung eines Oxims (XIII) nachweisen.

[1]) Diss. S. 21 u. 53.

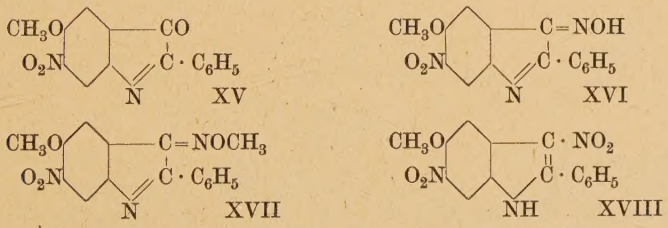
Über solche Oxime von Keto-indoleninen (Isonitroso-indolenine) liegen mehrere Untersuchungen[1]) vor. So gelang es *Angeli* und *Angelico*[2]), das aus Phenylindol und Amylnitrit erhältliche 3-Isonitroso-2-phenyl-indolenin (X) zu Phenyl-nitroindol (XI) und zu Benzoyl-anthranilsäure (XII) zu oxydieren, also den Pyrrolkern zwischen dem 2- und 3-Kohlenstoffatom aufzuspalten.



Analog versuchten wir, das Oxim (XIII) unseres 5-Oxy-6-nitro-keto-indolenins nach Methylierung der freien Phenolgruppe zu einer substituierten Benzoyl-anthranilsäure zu oxydieren. Doch wird mit alkalischem Dimethylsulfat nur die Oximgruppe methyliert (XIV), und bei der folgenden Oxydation lässt sich nur Benzoesäure fassen.



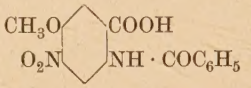
Wir sahen uns daher veranlasst, von vornherein die *in der Phenolgruppe methylierten* Körper zugrunde zu legen und gingen von dem Methoxy-diacetat (VIII) aus, welches aus dem Oxy-diacetat (VI) durch Einwirkung von Diazomethan erhältlich ist. Durch Einwirkung von kalter konzentrierter Schwefelsäure erhielten wir das 2-Phenyl-5-methoxy-6-nitro-3-keto-indolenin (XV), welches beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure das Diacetat (VIII) zurückbildet. Dieses Keto-indolenin (XV) gibt mit Hydroxylamin ein Oxim (XVI), das mit XIV isomer ist. Mit Dimethylsulfat kann auch die Oximgruppe methyliert werden, und es entsteht der in Alkali unlösliche Doppeläther (XVII).

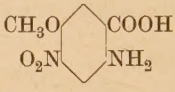


Das Oxim (XVI) wurde mit Chromtrioxyd in Eisessig zur entsprechenden Nitro-(oder Isonitro-)verbindung (XVIII) oxydiert und versucht, beide Verbindungen mit alkalischem Permanganat aufzuspalten, doch trat hierbei starke Verharzung auf. Schliesslich wurde gefunden, dass sich das freie Keto-indolenin (XV) ganz glatt mit Chromtrioxyd in Eisessig oxydieren lässt und unter Aufspaltung zur

[1]) Lit. vergl. *Meyer-Jacobson*, Lehrbuch der org. Chemie, II, 3, S. 240, 326.
[2]) G. **30**, II, 268 (1900).

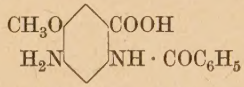
4-Nitro-5-methoxy-benzoyl-anthranilsäure (XIX) führt. Da diese Säure noch nicht bekannt war, musste ihre Struktur durch weiteren Abbau ermittelt werden. Durch Erhitzen mit sirupöser Phosphorsäure wurde die Benzoylaminogruppe verseift und Nitro-methoxy-anthranilsäure (XX) erhalten.

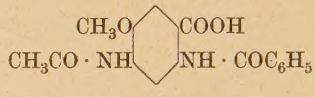
XIX 

 XX

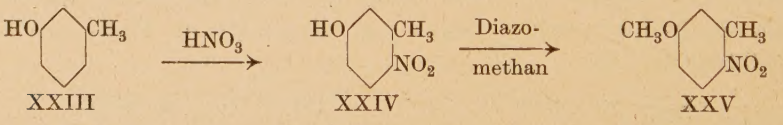
Da aber beim Wegdiazotieren der Aminogruppe Komplikationen eintraten, wurde ein anderer Weg bevorzugt.

Die Benzoylaminogruppe wurde intakt gelassen und die Nitrogruppe eliminiert. Durch katalytische Reduktion wurde in guter Ausbeute die 4-Amino-5-methoxy-benzoyl-anthranilsäure (XXI) erhalten, welche durch ihre Acetylverbindung (XXII) näher charakterisiert wurde.

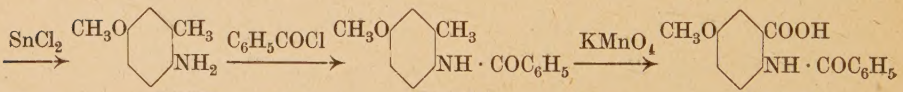
XXI 

 XXII

Die Aminosäure (XXI) wurde nach der Methode von *Ullmann* und *Engi*[1]) mit nitrosen Gasen diazotiert und die feste Diazoverbindung in Alkohol mit Cuprooxyd behandelt, wodurch die entamidierte 5-Methoxy-benzoyl-anthranilsäure[2]) (XXVIII) erhalten wurde. Da diese Säure noch nicht bekannt war, wurden zum Vergleich alle in Betracht kommenden Methoxy-benzoyl-anthranilsäuren synthetisch dargestellt. Als identisch mit der durch Abbau erhaltenen Säure erwies sich die 5-Methoxy-benzoyl-anthranilsäure (XXVIII) welche auf folgendem Wege aufgebaut wurde:



XXIII XXIV XXV



XXVI XXVII XXVIII

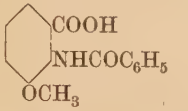
Durch diese Synthese und den Abbau ist also die Stellung des Methoxyls und damit die der dritten Acetoxygruppe im ursprünglichen „Oxyhydrochinon-triacetat" bewiesen. Die etwas auffallende Tatsache, dass diese Gruppe die Orthostellung zur Nitrogruppe einnimmt, lässt wohl vermuten, dass zunächst durch Reduktion der Isatogengruppe ein dreiwertiger Stickstoff entsteht, welcher nunmehr nach Para dirigiert.

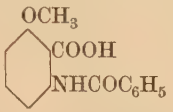
---

[1]) B. **37**, 2373 (1904).

[2]) Die Substituenten der Anthranilsäure werden auf der Grundlage COOH = 1, NH_2 = 2 numeriert.

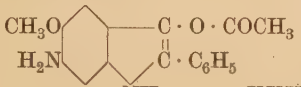
Die Synthese der zu Vergleichszwecken synthetisierten 3- und 6-Methoxy-benzoyl-anthranilsäuren (XXIX und XXX) soll nur im experimentellen Teil kurz beschrieben werden.

XXIX 

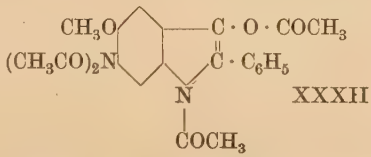


XXX

Anhangweise sei noch erwähnt, dass im Zusammenhang mit der Verseifung des 5-Methoxy-diacetates (VIII) auch eine reduzierende Verseifung ausgeführt wurde; so erhielten wir durch Einwirkung von Stannochlorid-Eisessig eine farblose Substanz, der wir auf Grund ihrer Eigenschaften die Formel XXXI eines 2-Phenyl-5-methoxy-6-amino-indoxylacetates zuschreiben; durch Acetylierung geht dieselbe in eine Tetracetylverbindung[1]) (XXXII) über.



XXXI



XXXII

Von andern Isatogenen wurde bisher der Isatogensäure-methylester mit Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure behandelt[2]). Die Analyse der erhaltenen gelblichen Krystalle stimmt ebenfalls auf ein „Oxyhydrochinon-triacetat" $C_{16}H_{15}O_8N$, doch wurde die Verbindung bisher nicht weiter untersucht.

Kurze Zusammenfassung.

In der vorstehenden Mitteilung wird gezeigt, dass die *Thiele*'sche Oxyhydrochinon-Reaktion des Chinons auf die ebenfalls chinoiden Isatogene übertragbar ist. Aus Nitrophenyl-isatogen z. B. entsteht ein „Oxyhydrochinon-triacetat", dessen dritte Acetoxygruppe mangels eines Platzes im Pyrrolkern in den Benzolkern hinübergewandert ist. Ihre Stellung wurde auf dem Wege des Abbaues bewiesen.

Experimenteller Teil.

(Die beiden zuerst genannten Substanzen sind mit *A. Bolliger* dargestellt.)

1,3,5-Triacetoxy-2-phenyl-6-nitro-indol.

(Formel V.)

15 cm³ frisches Essigsäure-anhydrid werden mit 0,25 cm³ konzentrierter Schwefelsäure (= ca. 3%) vermischt. In diese Lösung trägt man 3 gr reines 6-Nitro-2-phenyl-isatogen[3]) ein und rührt zwei bis drei Minuten, bis der anfangs gelbe Niederschlag völlig in rot über-

[1]) Lit. über Diacetylierung von Aminogruppen vergl. bei *Ulffers* und *Janson*, B. **27**, 93 (1894).

[2]) *A. Bolliger*, Diss. Basel 1921, S. 51.

[3]) *P. Pfeiffer*, B. **45**, 1823 (1912).

gegangen ist, wobei die Temperatur auf etwa 45° steigt. Man stellt 15 Minuten in 50° warmes Wasser, lässt dann erkalten und drei bis vier Stunden in einer Kältemischung stehen, worauf das hellrote Gemisch der ausgefallenen Nebenprodukte[1]) (0,9 bis 1,0 gr) abgesaugt und dreimal mit Äther gewaschen wird. Das orangegelbe Filtrat wird in 200 cm³ Wasser gegossen und tüchtig geschüttelt, bis der Triacetoxykörper in krystalliner Form ausfällt. Am andern Tage wird abgesaugt und das Rohprodukt (lufttrocken 2,9 bis 3,1 gr) aus 45—50 cm³ Alkohol umkrystallisiert. Nach wiederholter Reinigung erhält man den Körper in hellgelben, klaren, gut ausgebildeten Krystallen vom Smp. 194—195°. Die Ausbeute an präparativ reiner Substanz beträgt 2,0 bis 2,1 gr = etwa 45% d. Th., einschliesslich der Nebenprodukte 80% des angewandten Nitro-phenyl-isatogens.

Wässrige Alkalien lösen den Körper mit tiefroter Farbe; beim Ansäuern scheiden sich gelbe Flocken aus.

Konz. Schwefelsäure gibt bereits mit Spuren des Triacetoxykörpers die intensiv violette Lösung des 5-Oxy-6-nitro-3-keto-indolenins.

0,2007 gr Subst. gaben 0,4285 gr CO_2 und 0,0694 gr H_2O
0,1018 gr Subst. gaben 5,9 cm³ N_2 (13°; 740 mm)

$C_{20}H_{16}O_8N_2$	Ber. C 58,27	H 3,92	N 6,80%
	Gef. „ 58,22	„ 3,88	„ 6,63%

1,3-Diacetoxy-2-phenyl-5-oxy-6-nitro-indol.
(Formel VI.)

2 gr Triacetoxykörper werden mit 20 cm³ Alkohol und 1,25 cm³ konz. Salzsäure unter Rückfluss gekocht, bis die gelbe Lösung orangerot geworden ist, was nach etwa 30 Minuten der Fall ist. Bei mehrstündigem Stehen krystallisiert die Substanz aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man sie in schönen orangegelben Krystallen vom Smp. 214—215°; die Ausbeute beträgt etwa 70%.

21,710 mgr Subst. gaben 48,410 mgr CO_2 und 7,910 mgr H_2O
11,180 mgr Subst. gaben 0,76 cm² N_2 (16°; 718 mm)

$C_{18}H_{14}O_7N_2$	Ber. C 58,37	H 3,78	N 7,56%
	Gef. „ 58,18	„ 3,89	„ 7,40%

Gegen konz. Schwefelsäure verhält sich der Körper analog dem Triacetoxykörper; gegen Alkali, schon in Spuren, ist er sehr empfindlich. Über das Verhalten der hierbei entstehenden violettroten Lösung sowie das Verhalten gegen Bromwasserstoff-Eisessig, vgl. Diss. *A. Bolliger*, Basel 1921.

1,3-Diacetoxy-2-phenyl-5-chloracetoxy-6-nitro-indol (Formel VII).

0,5 gr Diacetoxy-phenyl-oxy-nitro-indol wurden mit 5 gr Chloressigsäure-anhydrid und 1—2 gr geschmolzenem Natriumacetat auf dem Wasserbad erwärmt, bis die orange Schmelze hellgelb geworden war. Die erkaltete Masse wurde mit Wasser verrieben und am andern Tag die gelben Flocken abgesaugt. Aus Äther-Petroläther mehrmals

[1]) Die Nebenprodukte werden in einer folgenden Mitteilung behandelt.

umkrystallisiert gab die Substanz gelbe Krystalle, die unscharf bei 156—158° unter Zersetzung schmolzen. Durch Erwärmen mit Alkohol tritt alsbald Spaltung ein.

21,000 mgr Subst. gaben 6,225 mgr AgCl
$C_{20}H_{15}O_8N_2Cl$ Ber. Cl 7,94 Gef. 7,33%

1,3 Diacetoxy-2-phenyl-5-methoxy-6-nitro-indol. (Formel VIII.)

Zur Methylierung des Diacetoxy-phenyl-oxy-nitro-indols bereitet man, ausgehend von 20 gr Hydrazin, eine ätherische Diazomethanlösung, welche auf etwa 500 cm³ verdünnt wird, und trägt 6 bis 8 gr feingepulverte Substanz ein. Der Kolben wird mit einem Calciumchloridrohr verschlossen unter öfterem Schütteln zwei bis drei Tage stehen gelassen; hierbei achte man darauf, dass kein Calciumchloridstaub oder keine Alkalispuren zur Substanz gelangen, da sonst teilweise Zersetzung stattfindet. Nach der angegebenen Zeit filtriert man von den an den Kolbenwandungen angesetzten gelben Krystallen ab und destilliert das Filtrat zur Trockne ab. Der Rückstand wird gemeinsam mit den genannten gelben Krystallen zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und gibt grünstichig-gelbe Blättchen vom Smp. 221—222°, leicht löslich in Aceton, Essigester und Eisessig, weniger in Alkohol und Äther.

3,763 mgr Subst. gaben 8,200 mgr CO_2 und 1,44 mgr H_2O
0,1218 mgr Subst. gaben 7,83 cm³ N_2 (13°; 738 mm)
$C_{19}H_{16}O_7N_2$ Ber. C 59,36 H 4,20 N 7,21%
Gef. „ 59,45 „ 4,19 „ 7,34%

Alkalien wirken auf die methylierte Substanz in der Kälte nicht ein, bei längerem Kochen bewirken sie allmähliche Verharzung; ebenso wirkt alkoholische Salzsäure. Konz. Schwefelsäure löst unter Bildung von 5-Methoxy-6-nitro-3-keto-indolenin. Chromtrioxyd in warmem Eisessig wirkt nicht nennenswert ein. Vorsichtige Reduktion mit Stannochlorid-Eisessig oder mit Zinkstaub und Säure führt zum 5-Methoxy-6-amino-2-phenyl-indoxyl-acetat (Formel XXXI).

2-Phenyl-5-oxy-6-nitro-3-keto-indolenin. (Formel IX.)

4 bis 5 gr reines 1,3,5-Triacetoxy-2-phenyl-6-nitro-indol werden nach und nach in 20 cm³ konz. Schwefelsäure eingetragen und mit einem Glasstab bis zur völligen Lösung gerührt; durch zeitweises Einstellen in kaltes Wasser verhindert man ein Steigen der Temperatur. Nach etwa 15 Minuten wird die tief violettschwarze Lösung in viel kaltes Wasser gegossen, Natriumacetat hinzugesetzt und das flockig ausgeschiedene Produkt abgesaugt. Nach gründlichem Auswaschen wird die Substanz auf dem Wasserbad getrocknet. Für die Analyse wird sie aus Eisessig umkrystallisiert und gibt prächtige kirschrote Nadeln vom Smp. 188°, leicht löslich in den üblichen heissen Lösungsmitteln.

21,240 mgr Subst. gaben 48,510 mgr CO_2 und 5,980 mgr H_2O
5,210 mgr Subst. gaben 0,505 cm³ N_2 (17°; 719 mm.)
0,2821 gr Subst. gaben 25,05 cm³ N_2 (11°; 744 mm)
$C_{14}H_8O_4N_2$ Ber. C 62,51 H 3,01 N 10,42%
Gef. „ 62,31 „ 3,15 „ 10,62; 10,31%

Die Substanz ist empfindlich gegen alle Alkalien und organischen Basen; in grosser Verdünnung entsteht zuerst eine smaragdgrüne Lösung, die bald schwarze Flocken ausscheidet. Zinkstaub oder Stannochlorid in Eisessig ergeben farblose Lösungen, welche an der Luft rasch dunkel werden. Die Einwirkung von Diazomethan ist später beim 2-Phenyl-5-methoxy-6-nitro-3-keto-indolenin beschrieben.

Oxim des 2-Phenyl-5-oxy-6-nitro-3-keto-indolenins.
(Formel XIII.)

Die Oximierung des Keto-indolenins mit freiem oder essigsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung führt zu teilweiser Verharzung, hingegen gelingt die Reaktion fast quantitativ mit einem grösseren Überschuss von salzsaurem Hydroxylamin.

2,7 gr (0,01 Mol.) Keto-indolenin (voriges Präparat, Formel IX) werden mit 30 bis 40 cm³ Alkohol und 3,5 gr (0,05 Mol.) Hydroxylamin-chlorhydrat am Rückflusskühler erwärmt. Nach 1—2 Minuten langem Kochen beginnt die Ausscheidung des Oxims in feinen rostroten Nädelchen. Nach 15 Minuten ist die Umsetzung beendet; man lässt erkalten, filtriert und wäscht den Niederschlag zunächst mit Alkohol, bis dieser farblos abläuft, danach mit Wasser, um das Hydroxylaminsalz zu entfernen. Das Rohprodukt, welches in einer Ausbeute von 90—95% d. Th. erhalten wird, ist für weitere Umsetzungen genügend rein. Für die Analyse wird es in wenig kochendem Pyridin gelöst, heiss filtriert und allmählich mit der zehnfachen Menge Alkohol versetzt, wodurch das reine Oxim in feinen Kryställchen erhalten wird. Es ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, leicht jedoch in heissem Pyridin, Chinolin und Anilin. Auch in wässrigen Alkalien und Ammoniak ist das Oxim unter Salzbildung leicht löslich. Durch Oxydationsmittel tritt Zersetzung ein. Trocken erhitzt beginnt sich die Substanz von 280° an zu zersetzen.

20,185 mgr Subst. gaben 43,775 mgr CO_2 und 6,240 mgr H_2O
0,0638 gr Subst. gaben 8,25 cm³ N_2 (13°; 742 mm)

$C_{14}H_9O_4N_3$	Ber.	C 59,35	H 3,25	N 14,84%
	Gef.	„ 59,16	„ 3,46	„ 14,84%

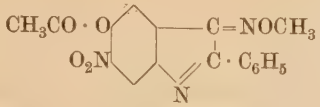
2-Phenyl-5-oxy-6-nitro-3-keto-indolenin-oxim-methyläther (Formel XIV).

1 gr Oxim (voriges Präparat) werden in 20 cm³ n. Natronlauge gelöst und unter guter Kühlung und fortwährendem Schütteln allmählich eine Lösung von 0,4 gr Dimethylsulfat in 10 cm³ Aceton zugegeben, bis die dunkelrote Lösung bräunlich wird. Nach einigen Minuten versetzt man die Lösung, welche bereits dunkelrote Kryställchen ausgeschieden hat, mit verdünnter Salzsäure, saugt den Niederschlag ab und kocht ihn mit 50 cm³ Alkohol aus. Aus dem Alkohol erhält man durch Stehenlassen bei 35—40° schöne dunkelrote Täfelchen, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren den Smp. 172° zeigen; sie sind gut löslich in den meisten Lösungsmitteln, ebenso in wässrigem Alkali und Ammoniak.

20,005 mgr Subst. gaben 44,610 mgr CO_2 und 7,110 mgr H_2O
0,0793 gr Subst. gaben 9,72 cm³ N_2 (12°; 740,5 mm)

$C_{15}H_{11}O_4N_3$	Ber.	C 60,60	H 3,73	N 14,15%
	Gef.	„ 60,83	„ 3,97	„ 14,10%

2-Phenyl-5-acetoxy-6-nitro-3-keto-indolenin-oxim-methyläther



0,5 gr Oxim-methyläther (voriges Präparat) werden zur Acetylierung mit 5 cm³ Essigsäure-anhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und die abgekühlte Lösung in viel Wasser gegossen. Nach einigen Stunden wird der hellrote Niederschlag abgesaugt und zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Ziegelrote Nadeln vom Smp. 152°.

20,830 mgr Subst. gaben 45,905 mgr CO_2 und 6,950 mgr H_2O
5,495 mgr Subst. gaben 0,655 cm³ N_2 (26°; 717 mm)

$C_{17}H_{13}O_5N_3$	Ber.	C 60,17	H 3,86	N 12,39%
	Gef.	„ 60,12	„ 3,74	„ 12,60%

2-Phenyl-5-methoxy-6-nitro-3-keto-indolenin. (Formel XV.)

4 gr reines 1,3-Diacetoxy-2-phenyl-5-methoxy-6-nitro-indol (Formel VIII) werden unter Rühren bei Vermeidung jeder Temperatursteigerung in 20 cm³ konz. Schwefelsäure eingetragen. Nach etwa 15 Minuten wird die Lösung in kaltes Wasser gegossen und mit Ammoniak neutralisiert; das Rohprodukt ist nach gutem Auswaschen und Trocknen für die weiteren Umsetzungen verwendbar. Aus Eisessig umkrystallisiert bildet die Substanz schwarzrote Nadeln vom Smp. 205°.

3,567 mgr Subst. gaben 8,340 mgr CO_2 und 1,23 mgr H_2O
0,2032 gr Subst. gaben 17,8 cm³ N_2 (16°; 750 mm)

$C_{15}H_{10}O_4N_2$	Ber.	C 63,81	H 3,57	N 9,93%
	Gef.	„ 63,79	„ 3,85	„ 10,02%

Wässrige Alkalien greifen die Substanz in der Kälte nicht merklich an, in der Wärme bilden sich allmählich schwarzbraune amorphe Produkte. Beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid und einer Spur Schwefelsäure bildet sich das 1,3-Diacetoxy-2-phenyl-5-methoxy-6-nitro-indol (VIII) zurück. Phenylhydrazin in Alkohol scheint das Keto-indolenin zum entsprechenden Nitro-indoxyl, Zinkstaub und Eisessig zu einem leicht oxydabeln farblosen Amino-indoxyl zu reduzieren. Durch Einwirkung von ätherischem Diazomethan wurden orangegelbe Kryställchen vom Zersetzungspunkt etwa 300° erhalten, deren Analyse auf ein Polymerisationsprodukt des Phenyl-methoxy-nitro-keto-indolenins hindeutet. Näheres hierüber vgl. Diss. *W. Leonhardt*, Basel 1924.

Oxim des 2-Phenyl-5-methoxy-6-nitro-3-keto-indolenins (Formel XVI).

Die Darstellung erfolgt analog der des Oxims des 2-Phenyl-5-oxy-6-nitro-3-keto-indolenins (Formel XIII). Man krystallisiert aus möglichst wenig Pyridin um und vervollständigt die Abscheidung durch Zusatz der drei- bis vierfachen Alkoholmenge. Orangerote Nädelchen vom Smp. 263—264°, schwerlöslich in kaltem Alkohol, besser in heissem Alkohol und Eisessig. Wässrige Alkalien lösen erst in der Wärme gut auf. Ausbeute 85—90% der Theorie.

19,915 mgr Subst. gaben 44,400 mgr CO_2 und 6,685 mgr H_2O
5,990 mgr Subst. gaben 0,815 cm³ N_2 (25°; 717 mm)

$C_{15}H_{11}O_4N_3$	Ber.	C 60,60	H 3,73	N 14,15%
	Gef.	„ 60,82	„ 3,76	„ 14,22%

2-Phenyl-5-methoxy-6-nitro-3-keto-indolenin-oxim-methyläther (Formel XVII).

Zu einer Lösung von 1 gr Oxim (voriges Präparat, Formel XVI) in 100 cm³ 0,5-proz. wässriger Natronlauge gibt man unter starkem Rühren eine Lösung von 0,6 gr Dimethylsulfat in 10 cm³ Aceton. Die Flüssigkeit erwärmt sich auf etwa 50° und scheidet den Oximäther aus. Nach völliger Entfärbung wird abfiltriert und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Tiefrote Nadeln vom Smp. 157°, leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, unlöslich in wässrigem Alkali.

Dieselbe Substanz entsteht auch durch mehrtägiges Stehen von 2-Phenyl-5-oxy-6-nitro-3-keto-indolenin-oxim (Formel XIII) in ätherischem Diazomethan, indem sowohl die Phenol- wie die Oximgruppe methyliert wird.

21,225 mgr Subst. gaben 48,195 mgr CO_2 und 8,405 mgr H_2O
5,180 mgr Subst. gaben 0,67 cm³ N_2 (26°; 717 mm)
$C_{16}H_{13}O_4N_3$ Ber. C 61,73 H 4,22 N 13,51%
Gef. „ 61,92 „ 4,43 „ 13,44%

2-Phenyl-3,6-dinitro-5-methoxy-indol. (Formel XVIII.)

0,5 gr Oxim (Formel XVI) wurden mit 20 cm³ Eisessig versetzt und auf dem Wasserbad allmählich Chromtrioxyd in kleinen Mengen zugegeben, bis alles Oxim verschwunden war. Nach 15 bis 20 Minuten wurde in Wasser gegossen und der gelbbraune Niederschlag abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Hellgelbe Krystalle, welche bei 303—306° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 40—45%.

19,810 mgr Subst. gaben 41,540 mgr CO_2 und 6,425 mgr H_2O
5,305 mgr Subst. gaben 0,647 cm³ N_2 (19°; 719 mm)
0,0742 gr Subst. gaben 8,72 cm³ N_2 (13°; 746 mm)
$C_{15}H_{11}O_5N_3$ Ber. C 57,47 H 3,51 N 13,43%
Gef. „ 57,21 „ 3,63 „ 13,40; 13,57%

4-Nitro-5-methoxy-benzoyl-anthranilsäure. (Formel XIX.)

Zu einer siedenden Lösung von 2 gr 2-Phenyl-5-methoxy-6-nitro-3-keto-indolenin (Formel XV) in etwa 50 cm³ Eisessig wird allmählich Chromtrioxyd in kleinen Portionen zugegeben, bis die anfangs tiefrote Lösung rein grün geworden ist. Beim Abkühlen beginnt die Nitro-methoxy-benzoyl-anthranilsäure in Form eines feinen hellgelben Krystallpulvers auszufallen. Nach einigen Stunden wird abgesaugt und das Filtrat mit viel Wasser versetzt, wodurch der Rest der Säure in etwas unreinerer Form erhalten wird. Nach Waschen mit wenig kaltem Eisessig und Wasser wird die Säure aus Eisessig umkrystallisiert, wobei sie in goldgelben filzigen Nadeln vom Smp. 272° erhalten wird. Sie ist schwerlöslich in Alkohol und kaltem Eisessig; in wässrigem Alkali ist sie löslich, durch Säure wird sie wieder gefällt.

20,725 mgr Subst. gaben 43,280 mgr CO_2 und 7,380 mgr H_2O
0,1054 gr Subst. gaben 8,18 cm³ N_2 (13,5°; 743 mm)
$C_{15}H_{12}O_6N_2$ Ber. C 56,96 H 3,83 N 8,86%
Gef. „ 56,97 „ 3,99 „ 8,90%

2-Amino-4-nitro-5-methoxy-benzoesäure. (Formel XX.)

1 gr Nitro-methoxy-benzoyl-anthranilsäure wurde im Ölbad mit 20 cm³ sirupöser Phosphorsäure offen gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. In 20—30 Minuten stieg dabei die Temperatur von 130° auf 165°, während aus der dunkel violettrot werdenden Lösung ein Teil der abgespaltenen Benzoesäure absublimierte. Nach kurzem Erhitzen auf 170° wurde der Rest der Benzoesäure mit Wasserdampf abgeblasen und die wässrige Lösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand gab nach wiederholtem Umkrystallisieren aus viel Wasser violettschwarze Nadeln vom Smp. 217—218°. Die wässrige Lösung ist orangerot.

19,660 mgr Subst. gaben 32,630 mgr CO_2 und 6,775 mgr H_2O
3,995 mgr Subst. gaben 0,50 cm³ N_2 (19°; 709 mm)
$C_8H_8O_5N_2$ Ber. C 45,27 H 3,80 N 13,21%
Gef. „ 45,27 „ 3,94 „ 13,34%

4-Amino-5-methoxy-benzoyl-anthranilsäure.
(Formel XXI.)

2 gr 4-Nitro-5-methoxy-benzoyl-anthranilsäure wurden in einem geringen Überschuss n. Natronlauge warm gelöst und nach Filtrieren auf etwa 100 cm³ verdünnt. Zur katalytischen Reduktion wurde in Gegenwart von 3—4 gr Nickelkatalysator[1]) mit Wasserstoff unter schwachem Überdruck geschüttelt. Nach zwei Stunden war die Reaktion beendet; die fast farblose Lösung wurde filtriert, der Katalysator mit sehr verdünnter warmer Natronlauge ausgewaschen und das Filtrat mit Essigsäure neutralisiert. Die in fast quantitativer Ausbeute erhaltene Aminosäure ergab nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle farblose Nadeln vom Zersetzungsp. 200° (Aufschäumen). In kalten Mineralsäuren ist die Aminosäure nur wenig löslich.

20,260 mgr Subst. gaben 46,625 mgr CO_2 und 8,480 mgr H_2O
0,1033 gr Subst. gaben 8,90 cm³ N_2 (11°; 747 mm)
$C_{15}H_{14}O_4N_2$ Ber. C 62,91 H 4,93 N 9,79%
Gef. „ 62,77 „ 4,69 „ 10,04%

4-Acetamino-5-methoxy-benzoyl-anthranilsäure.
(Formel XXII.)

0,5 gr Aminosäure (XXI) wurden mit 5 cm³ Essigsäure-anhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure etwa fünf Minuten im siedenden Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei farbloser Blättchen, welche nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Zersetzungspunkt 275° zeigten.

19,870 mgr Subst. gaben 45,125 mgr CO_2 und 8,925 mgr H_2O
0,1072 gr Subst. gaben 8,05 N_2 (11°; 747 mm)
$C_{17}H_{16}O_6N_2$ Ber. C 62,16 H 4,91 N 8,57%
Gef. „ 61,94 „ 5,03 „ 8,75%

[1]) Von Hrn. Prof. *Rupe* freundlichst zur Verfügung gestellt.

5-Methoxy-benzoyl-anthranilsäure. (Formel XXVIII.)

0,5 gr 4-Amino-5-methoxy-benzoyl-anthranilsäure (XXI) wurden mit 3 cm³ Eisessig und 0,2 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt und bei Zimmertemperatur „gasförmiges Stickstofftrioxyd" eingeleitet. Die Suspension färbte sich intensiv gelb; nach 15 Min. wurde mit 20—30 cm³ Äther versetzt, das gelbe Diazoniumsalz abgesaugt und mit Äther mehrmals nachgewaschen. Darauf wurde in 25 cm³ Alkohol suspendiert und in kleinen Portionen Cuprooxyd zugegeben, bis die jeweils lebhafte Stickstoffentwicklung unterblieb. Während der Reaktion trat starker Geruch nach Acetaldehyd auf; gleichzeitig begann die entamidierte Säure in feinen farblosen Nadeln auszufallen. Der durch Wasserzusatz vervollständigte Niederschlag wurde abgesaugt und zweimal aus verdünntem Akohol umkrystallisiert; so wurden gut ausgebildete Nadeln vom Smp. 200° erhalten, die mit der aus m-Kresol erhaltenen 5-Methoxy-benzoyl-anthranilsäure in Schmelzpunkt und äusseren Eigenschaften völlig übereinstimmten. Die Mischprobe zeigte keine Depression. Die Mischprobe mit der synthetischen 3-Methoxy-benzoyl-anthranilsäure (Smp. 205°) ergab hingegen eine Depression von über 25°. Eine Identität mit der 6-Methoxy-benzoyl-anthranilsäure (Smp. 120°) war schon nach der grossen Verschiedenheit der Schmelzpunkte ausgeschlossen.

20,995 mgr Subst. gaben 51,075 mgr CO_2 und 9,476 mgr H_2O
5,515 mgr Subst. gaben 0,256 cm³ N_2 (18°; 712 mm)
$C_{15}H_{13}O_4N$ Ber. C 66,39 H 4,83 N 5,17%
Gef. „ 66,35 „ 5,05 „ 5,39%

Synthese der 5-Methoxy-benzoyl-anthranilsäure.

a) *2-Nitro-5-methoxy-toluol* (Formel XXV).

Reines, aus Thymol hergestelltes m-Kresol wurde nach *Städel* und *Kolb*[1]) nitriert. Aus dem durch Trennung der beiden Isomeren gewonnenen 2-Nitro-5-oxytoluol wurde mittels Diazomethan in ätherischer Lösung der Methyläther in quantitativer Ausbeute erhalten. Aus verdünntem Alkohol hellgelbliche Nadeln vom Smp. 50°, sehr flüchtig mit Wasserdämpfen.

0,1065 gr Subst. gaben 7,90 cm N_2 (11°; 746 mm)
$C_8H_9O_3N$ Ber. N 8,37; Gef. 8,60%

b) *2-Benzoylamino-5-methoxy-toluol* (Formel XXVII).

Der erhaltene Nitrokresoläther wurde mit Zinn und Salzsäure zu dem entsprechenden Aminokresoläther reduziert und dieser aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit mit Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat schied beim Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid die Benzoylaminoverbindung aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Nadeln vom Smp. 200° ergab.

0,2910 gr Subst. gaben 15,1 cm³ N_2 (14°; 740 mm)
$C_{15}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,80; Gef. 5,85%

[1]) A. **259**, 210, 223 (1890).

c) *5-Methoxy-benzoyl-anthranilsäure* (Formel XXVIII).

Zu einer Suspension von 2 gr 2-Benzoylamino-5-methoxy-toluol (XXVII) in 200 cm³ Wasser wird bei 70—80° allmählich eine Lösung von 4 gr Kaliumpermanganat in 100 cm³ Wasser hinzugegeben. Nach völliger Entfärbung wird filtriert, die Lösung auf ein kleines Volum eingedampft und erkalten gelassen. Nach Absaugen des ausgefallenen, nicht oxydierten Anteils wird durch Ansäuern die gebildete Carbonsäure ausgefällt. Aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, bildet sie lange Säulen vom Smp. 200°.

0,1054 gr Subst. gaben 4,82 cm³ N_2 (10°; 746 mm)
$C_{15}H_{13}O_4N$ Ber. N 5,17; Gef. 5,35%

Synthese der 3-Methoxy-benzoyl-anthranilsäure (Formel XXIX).

10 gr 2-Nitro-3-methoxy-benzoësäure, dargestellt aus m-Methoxybenzoesäure nach der Vorschrift von *Ewins*[1]), wurden in einer Lösung von 90 gr kryst. Ferrosulfat in 500 cm³ Wasser erwärmt und mit der nötigen Menge Ammoniak versetzt. Die Reduktion war in einigen Minuten beendet, worauf die Flüssigkeit vom Ferrihydroxydschlamm abfiltriert und auf etwa 150 cm³ eingedampft wurde. Beim Ansäuern schied sich die Aminosäure in 80% Ausbeute ab; sie wurde in Alkali gelöst und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Aus dem durch Ansäuern erhaltenen Rohprodukt wurde die Benzoesäure durch Auskochen mit Äther entfernt und der ungelöste Rückstand zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Rhombenförmige, treppenartig geschichtete Tafeln vom Smp. 204,5°.

0,1414 gr Subst. gaben 6,60 cm³ N_2 (11°; 747 mm)
$C_{15}H_{13}O_4N$ Ber. N 5,17; Gef. 5,45%

Synthese der 6-Methoxy-benzoyl-anthranilsäure (Formel XXX).

a) *2-Nitro-6-methoxy-toluol.*

Aus reinem 2,6-Dinitrotoluol (*Kahlbaum*) wurde 2-Nitro-6-aminotoluol[2]) hergestellt und dieses durch Diazotieren und Verkochen in 2-Nitro-6-oxytoluol[3]) übergeführt. 20 gr dieser letzteren Verbindung wurden in 100 cm³ 10-proz. Natronlauge gelöst und unter Rühren allmählich 20 gr Dimethylsulfat zugegeben. Das abgesaugte Methylierungsprodukt ergab, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nadeln vom Smp. 52°, sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf.

0,1833 gr Subst. gaben 13,3 cm³ N_2 (11°; 746 mm)
$C_8H_9O_2N$ Ber. N 8,37; Gef. 8,44%

b) *2-Benzoylamino-6-methoxy-toluol.*

Die Reduktion des 2-Nitro-6-methoxy-toluols und Benzoylierung der entstandenen Aminogruppe wurden ebenso wie beim 2-Nitro-5-methoxy-toluol ausgeführt; aus Alkohol krystallisierte das Benzoylderivat in farblosen Nadeln vom Smp. 177°.

0,2563 gr Subst. gaben 12,63 cm³ N_2 (9°; 751 mm)
$C_{15}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,80; Gef. 5,85%

c) *6-Methoxy-benzoyl-anthranilsäure* (Formel XXX)

wurde analog der 5-Methoxyverbindung durch Oxydation des 2-Benzoylamino-6-methoxy-toluols erhalten. Sie ist leicht löslich und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in watteartigen, äusserst feinen Nadelbüscheln. Durch langsames Verdunsten einer Äther-Petroläther-lösung erhält man hingegen gut ausgebildete Säulen vom Smp. 120°.

0,0493 gr Subst. gaben 2,25 cm² N_2 (12°; 747 mm)
$C_{15}H_{13}O_4N$ Ber. N 5,17; Gef. 5,31%

[1]) Soc. **101**, 546 (1912). [2]) B. **15**, 3017 (1882); A. **172**, 223 (1874).
[3]) B. **37**, 1020 (1904).

2-Phenyl-3-acetoxy-5-methoxy-6-amino-indol (Formel XXXI).

0,5 gr 1,3-Diacetoxy-2-phenyl-5-methoxy-6-nitro-indol (VIII) werden mit einer Lösung von 1,5 gr Stannochlorid in 25 cm³ chlorwasserstoff-gesättigtem Eisessig langsam auf dem Wasserbade erwärmt. Die Substanz löst sich bald auf, wobei die Farbe zunächst hellgelb, bei stärkerem Erwärmen nach 5—10 Minuten schwach rotbraun wird. Die Lösung wird mit Wasser und Natronlauge versetzt und mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt. Das nach Abdestillieren des Benzols erhaltene Rohprodukt (0,2 gr) zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol den Smp. 212°; es ist leicht löslich in Eisessig und heissem Benzol, weniger in Alkohol und Äther. Von verdünntem, heissem Alkali wird der Körper nicht merklich verändert, löst sich aber leicht in Mineralsäuren.

20,880 mgr Subst. gaben 52,600 mgr CO_2 und 10,125 mgr H_2O
$C_{17}H_{16}O_3N_2$ Ber. C 68,88 H 5,45%
Gef. „ 68,99 „ 5,44%

1-Acetyl-2-phenyl-3-acetoxy-5-methoxy-6-diacetamino-indol
(Formel XXXII.)

0,1 gr des vorgenannten Körpers (XXXI) wurden mit 2 cm³ Essigsäure-anhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure 15—20 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, nach Erkalten in Wasser gegossen und nach einer Stunde der gelbliche Niederschlag abgesaugt. Zweimal aus Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Smp. 220°.

20,855 mgr Subst. gaben 50,010 mgr CO_2 und 9,920 mgr H_2O
5,870 mgr Subst. gaben 0,354 cm³ N_2 (17°, 719 mm)
$C_{23}H_{22}O_6N_2$ Ber. C 65,37 H 5,25 N 6,63%
Gef. „ 65,42 „ 5,32 „ 6,72%

„Oxyhydrochinontriacetat" (?) aus Isatogensäure-methylester.
(Mit *A. Bolliger.*)

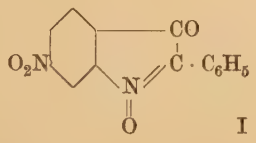
2 gr Isatogensäure-methylester[1]) wurden in 10 cm³ Essigsäureanhydrid suspendiert und mit 0,5 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt, wobei Dunkelfärbung und allmähliche Lösung eintrat. Nach der spontanen Erwärmung auf etwa 90° liess man die Lösung erkalten und goss in Wasser. Die ausgeschiedene Substanz ergab, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbliche Krystalle vom Smp. 193—195°.

20,510 mgr Subst. gaben 41,295 mgr CO_2 und 8,335 mgr H_2O
8,380 mgr Subst. gaben 0,32 cm³ N_2 (22°; 711 mm)
$C_{16}H_{15}O_8N$ Ber. C 55,01 H 4,29 N 4,01%
Gef. „ 54,93 „ 4,54 „ 4,01%

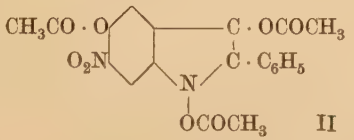
[1]) *P. Pfeiffer*, A. **411**, 148 (1916).

Die Umlagerung von Isatogen-derivaten in Isatine.

Vor kurzem[1]) haben wir gezeigt, dass bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und wenig Schwefelsäure auf 6-Nitro-2-phenyl-isatogen (Formel I) ein „Oxyhydrochinon-triacetat" der Isatogenreihe (II) entsteht, welches in einer Ausbeute von etwa 45% der Theorie an reiner Substanz erhalten wird. Der Rest besteht aus beträchtlichen Mengen von Nebenprodukten, deren Aufklärung die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war.

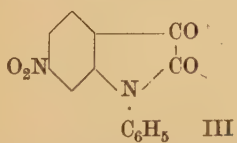


I

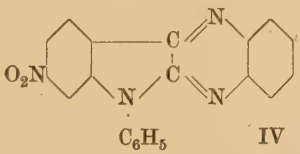


II

In grösserer Menge liess sich dabei ein ziegelrotes schön krystallisiertes Produkt isolieren, welches sich als ein Isomeres des Nitrophenyl-isatogens erwies und gleichfalls monomolekular[2]) ist. Es ist in organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, aber leicht löslich in Alkalien. Es zeigt typische Ketonreaktionen und wurde in ein Phenylhydrazon, Hydrazon, Oxim und den Oximäther übergeführt. Aus der weiteren Untersuchung ging hervor, dass hier ein Derivat des Isatins vorliegt, nämlich das 1(N)-Phenyl-6-nitro-isatin (III), indem dasselbe durch Erwärmen mit o-Phenylendiamin eine Chinoxalinkondensation eingeht und ein Phenazinderivat, das 1(N)-Phenyl-6-nitro-indophenazin (Formel IV) bildet. Ausserdem gibt der Körper mit Schwefelsäure und rohem Benzol eine Indopheninreaktion.



III



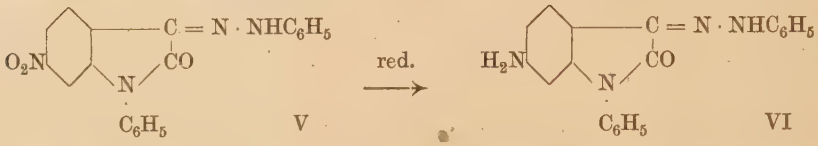
IV

Was die theoretische Erklärung der Umwandlung eines Isatogens in ein Isatin betrifft (I → III), so müssen wir eine Wanderung des Phenyls vom Kohlenstoff an den Stickstoff annehmen, wobei gleichzeitig eine Wanderung des Sauerstoffs im entgegengesetzten Sinne stattfindet. Als treibende Kraft kann das Bestreben des Stickstoffs angesehen werden, in den dreiwertigen Zustand überzugehen. Analog geht

[1]) V. Mitteilung Helv. **7**, 689 (1924).
[2]) Am Phenylhydrazon bestimmt.

bekanntlich Isatogensäure, wenn man sie aus ihrem Ester darzustellen versucht, teilweise in Isatin über; daneben bildet sich o-Azobenzoësäure[1]).

Wenn man das aus dem Isatinkörper erhältliche β-Phenylhydrazon (V) mit überschüssigem Phenylhydrazin ohne weiteres Lösungsmittel erhitzt, so wird die Nitrogruppe reduziert und es entsteht das β-Phenylhydrazon des 1(N)-Phenyl-6-amino-isatins (VI), welches weiterhin durch eine Diacetylverbindung näher charakterisiert wurde.



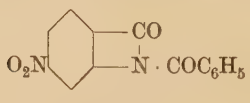
V VI

Von den roten Alkalisalzen des 1-Phenyl-6-nitro-isatins wurden ein Ammonium-, Kalium- und Bariumsalz analysiert, doch konnte in Anbetracht ihres Krystallwassergehaltes noch nicht mit Sicherheit auf eine bestimmte Formel geschlossen werden. Beim Ansäuern entsteht neben Phenyl-nitro-isatin eine gelbe Säure, wahrscheinlich die entsprechende Phenyl-nitro-isatinsäure. Näheres hierüber vergl. Diss. *W. Leonhardt*, Basel 1924.

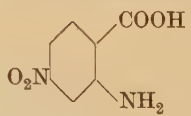
Wird das bei der eingangs beschriebenen Einwirkung von Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure auf Nitro-phenyl-isatogen erhaltene rohe Phenyl-nitro-isatin umkrystallisiert, so erhält man aus der Mutterlauge noch zwei weitere Nebenprodukte, eine fast farblose Substanz vom Smp. 179° und in kleiner Menge eine gelbliche Säure vom Smp. 252°.

Die erstere Substanz (Smp. 179°) erwies sich als 4-Nitro-N-benzoyl-anthranil (Formel VII oder IX), indem sie durch Spaltung in 4-Nitro-anthranilsäure (VIII) und Benzoesäure übergeführt wurde. Auf die Frage, ob für das Nitro-benzoyl-anthranil die Formel VII[2]) oder eine Sechsringformel[3]) IX anzunehmen sei, soll hier nicht eingegangen werden.

Die zweite Substanz (Smp. 252°) war die entsprechende 4-Nitro-N-benzoyl-anthranilsäure (X). Sie wurde mit einem Produkt identifiziert, das durch Benzoylierung der bekannten 2-Amino-4-nitro-benzoësäure (VIII) erhalten war. Dasselbe ging weiterhin bei der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid unter Wasserabspaltung in Nitro-benzoyl-anthranil über, welches sich wiederum als identisch mit dem obengenannten Nebenprodukt vom Smp. 179° erwies.

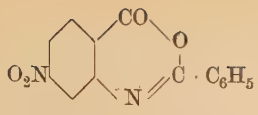


VII

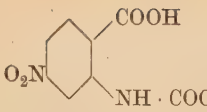


VIII

[1]) *A. v. Baeyer*, B. **14**, 1741 (1881); **15**, 55 (1882).
[2]) *G. Heller*, B. **48**, 1183, 1184, 1189 (1915).
[3]) *Angeli* und *Angelico*, G. **30**, II, 270 (1900).



IX



X

Um festzustellen, wie die Ausbeute der in dieser Arbeit beschriebenen Nebenprodukte und des eingangs erwähnten Hauptproduktes („Oxyhydrochinon-triacetat", Formel II) von den Arbeitsbedingungen, insbesondere vom Schwefelsäuregehalt abhängig ist, wurde eine Reihe von Versuchen möglichst quantitativ unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Je 3 gr Nitro-phenyl-isatogen wurden in 15 cm^3 Essigsäureanhydrid eingetragen, welches vorher mit der betreffenden Menge konz. Schwefelsäure (Prozente bezogen auf Essigsäure-anhydrid) vermischt worden war. Unter Rühren mit einem Thermometer wurde die spontane Temperatursteigerung verfolgt; nachdem das Maximum erreicht war, wurde erkalten gelassen und mit Kältemischung gekühlt, worauf die Trennung der Produkte nach den Angaben des experimentellen Teiles vorgenommen wurde. Die Ergebnisse der acht Versuche finden sich in der folgenden Tabelle. Bei Versuch 2 wurde die Schwefelsäure erst nachträglich zugesetzt. Bei Versuch 1—4 erfolgte bei 65° klare Lösung, bei 5—8 nicht mehr.

Versuch No.	H_2SO_4 %	Temperatur-Maximum	% Ausbeute[1]) an rein. Triacetat	% Ausbeute[1]) an Nebenprodukten	Farbe des rohen Nebenprod.
1	6,0	76°	45%	23%	rot
2	4,5	71°	46%	30%	„
3	4,5	70°	43%	32%	„
4	3,6	68°	42%	36%	„
5	3,0	52°	45%	34%	orangerot
6	2,4	41°	31%	50%	orangegelb
7	1,2	32°	17%	80%	gelb
8	0,4	25°	—	94%	„

Aus der Tabelle geht hervor, dass das Triacetat bei höherer Schwefelsäure-Konzentration (3—6%) vorwiegt, mit fallender Schwefelsäuremenge jedoch abnimmt und schliesslich ganz ausbleibt. Die Ausbeute an „Nebenprodukten" nimmt mit fallender Schwefelsäuremenge kontinuierlich zu. Solange ihre Farbe rot bis orangerot ist (bei 6 bis 3% Schwefelsäure), bestehen sie grösstenteils aus dem Isatinderivat. Bei kleineren Schwefelsäuremengen sind sie gelb und nehmen an Menge beträchtlich zu, bis 94% des Ausgangsmaterials. Es zeigte sich nun, dass in diesen gelben Produkten Essigsäure-anhydrid-Additionsprodukte des Nitro-phenyl-isatogens vorliegen. Es entsteht

[1]) Die Ausbeute ist beim Triacetat in Prozent der Theorie an umkrystallisierter Substanz angegeben; bei den Nebenprodukten handelt es sich um die Ausbeute an rohem Gemisch in Gewichtsprozent des ursprünglichen Isatogens.

vorwiegend ein labiles Additionsprodukt (1 Mol.: 1 Mol.), welches trocken erwärmt bei 65—70°, in Lösung bereits bei 40—50° in seine Komponenten gespalten wird. Daneben bildet sich in kleinerer Menge ein stabileres Additionsprodukt gleicher Zusammensetzung, welches trocken bei etwa 170°, in Eisessig oder alkoholischer Salzsäure beim Kochen zerfällt, und das wir bereits früher[1]) bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid ohne Schwefelsäure erhalten haben. Nachdem wir in diesem stabileren Additionsprodukt bereits eine Addition an die O = N = C-gruppe angenommen haben, kommen für das labile Produkt acetalartige Formeln in Betracht (vergl. Diss. *W. Leonhardt*).

Experimenteller Teil.

1(N)-Phenyl-6-nitro-isatin.

Formel III.

5 bis 10 gr des bei der Darstellung[2]) des „Triacetats" (1,3,5-Triacetoxy-2-phenyl-6-nitroindols, Formel II) aus Nitro-phenylisatogen erhaltenen hellroten Gemisches der „Nebenprodukte" werden in siedendem Eisessig gelöst, nötigenfalls rasch filtriert und das Gefäss in heisses Wasser gestellt. Bei langsamem Erkalten krystallisiert zuerst fast reines 1(N)-Phenyl-6-nitro-isatin in grossen Nadeln aus (Fraktion I).

Ist die Temperatur der Lösung auf etwa 40—45° gesunken, so giesst man die überstehende Lösung in ein anderes Gefäss ab und lässt hier völlig erkalten. Man erhält so ein Gemisch gelblicher und roter Krystalle (Fraktion II). Das Filtrat wird mit viel Wasser versetzt, wodurch noch ein letzter Rest eines hellrosafarbenen Gemisches erhalten wird (Fraktion III). Die Fraktionen II und III werden zur völligen Trennung des Isatinderivats von den andern Produkten zweimal mit sehr verdünntem Ammoniak auf 50—60° erwärmt. Der gelbe Rückstand besteht aus 4-Nitro-N-benzoyl-anthranil und 4-Nitro-N-benzoyl-anthranilsäure; seine Aufarbeitung wird weiter unten beschrieben. Die tiefrote ammoniakalische Lösung wird zur Trockne eingedunstet und das zurückbleibende Ammoniumsalz in siedenden Eisessig eingetragen; beim Erkalten krystallisiert das freie Nitro-phenyl-isatin in fast reiner Form aus.

Durch nochmaliges Umkrystallisieren der Fraktion I aus Eisessig erhält man den Körper in ziegelroten leuchtenden Nadeln vom Smp. 232°; er ist leicht löslich in Alkali, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig.

20,495 mgr Subst. gaben 45,895 mgr CO_2 und 6,105 mgr H_2O
0,0820 gr Subst. gaben 7,62 cm³ N_2 (10°, 726 mm)
0,0988 gr Subst. gaben 9,03 cm³ N_2 (11°, 729 mm)

$C_{14}H_8O_4N_2$	Ber. C 62,66	H 3,01	N 10,45%
	Gef. „ 62,51	„ 3,33	„ 10,51; 10,38%

[1]) Helv. **6**, 596, 601 (1923). [2]) Helv. **7**, 693, 694 (1924).

Die Ausbeute aus 10 gr „Nebenprodukt" betrug 7,5—8,0 gr reines Phenyl-nitro-isatin. Daneben wurden 0,5—0,6 gr 4-Nitro-N-benzoyl-anthranil und 0,05—0,06 gr 4-Nitro-N-benzoyl-anthranilsäure erhalten, was insgesamt einer Ausbeute von 80—86%, bezogen auf das Rohprodukt, entspricht.

Ammoniumsalz: 2 gr Phenyl-nitro-isatin werden in 30—40 cm³ verdünntem wässrigem Ammoniak langsam erwärmt; die Substanz löst sich allmählich mit tiefroter Farbe auf. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Ammoniumsalz in glänzenden roten Blättchen aus, die aus wenig Wasser von 60—70° umkrystallisiert werden. Für die Analyse wurde das Salz einige Tage über Calciumchlorid getrocknet.

20,475 mgr Subst. gaben 41,965 mgr CO_2 und 8,070 mgr H_2O
0,0746 gr Subst. gaben 8,95 cm³ N_2 (11°, 728 mm)

$C_{14}H_{13}O_5N_3$ Ber. C 55,42 H 4,33 N 13,95%
Gef. „ 55,92 „ 4,41 „ 13,62%

Da das Salz einer Zusammensetzung: Phenyl-nitro-isatin + NH_3 + H_2O entspricht, kann es sich auch von der zugehörigen Isatinsäure ableiten.

Bei trockenem Erhitzen auf 150—160° entsteht unter Abspaltung von Ammoniak und Wasser eine schwarzgrüne Schmelze, welche in Alkohol mit grüner Farbe löslich ist.

Kaliumsalz: Dasselbe wird entweder durch Umsetzung einer angewärmten gesättigten Lösung des Ammoniumsalzes mit Kaliumchloridlösung oder durch Verrühren von 1—2 gr Phenyl-nitro-isatin mit 3—6 cm³ 5-proz. Kalilauge erhalten. Aus wenig warmem Wasser umkrystallisiert, bildet es leuchtend rote Blättchen, welche beim Erhitzen auf 120—140° ihre zwei Molekeln Krystallwasser abgeben.

0,1634 gr Subst. gaben bei 140° 0,0164 gr Gewichtsverlust.
$C_{14}H_9O_5N_2K, 2H_2O$ Ber. $2H_2O$ 10,00 Gef. 10,02%
0,3258 gr wasserfreies Salz gaben 0,0860 gr K_2SO_4
5,010 mgr wasserfreies Salz gaben 0,410 cm³ N_2 (20°, 720 mm)

$C_{14}H_9O_5N_2K$ Ber. K 12,07 N 8,65%
Gef. „ 11,85 „ 8,82%

Bariumsalz: 1 gr reines Ammoniumsalz wird in etwa 200 cm³ dest. Wasser gelöst, filtriert und nach und nach mit verdünnter Bariumchloridlösung versetzt. Sofort scheiden sich hellrote glänzende Blättchen des Bariumsalzes $C_{28}H_{16}O_9N_4Ba.5H_2O$ ab, welches nicht umkrystallisiert werden konnte und daher etwas zu hohe Bariumwerte gab; im Vakuumexsiccator geht es rasch in dunkelrotes, wasserfreies Salz über.

Silbersalz und Methyläther: Durch Umsatz des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat entsteht das Silbersalz. Kocht man 1,5 gr völlig trockenes Silbersalz mit 20 cm³ Aceton und 3 cm³ Methyljodid unter Rückfluss einige Minuten, so entsteht ein Methyläther vom Smp. 82°, der in goldrotglänzenden Blättchen krystallisiert und dessen Analyse annähernd auf die Formel $C_{15}H_{12}O_5N_2$ stimmte. Die Verbindung war auffallenderweise in Alkali löslich und konnte mit Diazomethan in Reaktion gebracht werden, wobei ein gelber krystallisierter Körper entstand, der nunmehr in kaltem Alkali unlöslich ist. Die Reaktion ist noch näher zu untersuchen.

1(N)-Phenyl-4-nitro-isatinsäure: Kocht man 1 gr des oben beschriebenen Bariumsalzes 5 Minuten mit 20 cm³ Eisessig, so scheidet sich beim Erkalten ein gelber Niederschlag ab, in welchem die Phenyl-nitro-isatinsäure vorzuliegen scheint; Smp. 288—290° unter Aufschäumen. In kaltem Alkali ist sie gelb löslich; in der Wärme wird die Färbung rot, indem offenbar das Isatin zurückgebildet wird.

5,785 mgr gaben 0,54 cm³ N_2 (26°, 716 mm)
$C_{14}H_{10}O_5N_2$ Ber. N 9,79 Gef. 9,69%

Phenylhydrazon des 1(N)-Phenyl-6-nitro-isatins.
Formel V.

1 gr Phenyl-nitro-isatin wird in 25 cm³ Eisessig auf dem Wasserbad erwärmt und zu der klaren Lösung 0,5 cm³ reines Phenylhydrazin zugegeben. Alsbald scheiden sich hellrote Nadeln ab, die nach mehrstündigem Stehen in der Kälte abgesaugt werden; die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus Eisessig umkrystallisiert bildet es lange ziegelrote Nadeln mit violettblauem Oberflächenglanz. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Alkohol und Äther und schmilzt unter Zersetzung bei 238°.

20,750 mgr Subst. gaben 51,020 mgr CO_2 und 7,885 mgr H_2O
0,1968 gr Subst. gaben 21,0 cm³ N_2 (13°, 744 mm)
0,0242 gr Subst. gaben in 0,1339 gr Kampfer 17,2° Erniedrigung

$C_{20}H_{14}O_3N_4$	Ber. C 67,01	H 3,94	N 15,65%	Mol.-Gew.	358
	Gef. „ 67,06	„ 4,23	„ 15,76%	„	375

Hydrazon des 1(N)-Phenyl-6-nitro-isatins.

0,5 gr Phenyl-nitro-isatin werden in 20 cm³ Eisessig auf 80° erwärmt und mit einer Lösung von 0,5 cm Hydrazinhydrat in 5 cm³ Eisessig versetzt. Die Farbe der Lösung schlägt allmählich von Orangerot in Gelb um; zugleich beginnt das Reaktionsprodukt in gelben Blättchen auszufallen. Man lässt erkalten und krystallisiert das nach 1—2 Stunden völlig ausgeschiedene Produkt aus 80—90° warmem Eisessig um. (Aus kochendem Eisessig erhält man infolge Zersetzung ein braungefärbtes Produkt.) Das reine Hydrazon bildet gelbe Blättchen, die völlig unscharf zwischen 220—225° unter Aufschäumen schmelzen.

17,110 mgr Subst. gaben 37,390 mgr CO_2 und 5,065 mgr H_2O
0,1592 mgr Subst. gaben 27,70 cm³ N_2 (9°, 735 mm)

$C_{14}H_{10}O_3N_4$	Ber. C 59,55	H 3,37	N 19,86%
	Gef. „ 59,60	„ 3,55	„ 20,12%

Oxim des 1(N)-Phenyl-6-nit o-isatins.

0,53 gr Phenyl-nitro-isatin wurden in 20 cm³ Eisessig zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 0,6 gr Hydroxylamin-chlorhydrat in 5 cm³ Wasser zugegeben. Sofort schlägt die Farbe in Gelb um; nach einigen Minuten wurde erkalten gelassen, der dick ausgefallene Krystallbrei nach 2 bis 3 Stunden abgesaugt und das Filtrat mit der fünffachen Menge Wasser versetzt, wodurch noch eine weitere Portion Oxim erhalten wurde (Ausbeute 0,51 gr). Aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert bildet der Körper feine hellgelbe Nädelchen, die bei 227 bis 230° unter Aufschäumen schmelzen. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln und in wässrigem Alkali.

19,595 mgr Subst. gaben 42,540 mgr CO_2 und 5,610 mgr H_2O
0,0669 gr Subst. gaben 8,55 cm³ N_2 (12°, 747 mm)

$C_{14}H_9O_4N_3$	Ber. C 59,34	H 3,20	N 14,84%
	Gef. „ 59,21	„ 3,20	„ 14,85%

Oxim-methyläther.

0,3 gr Oxim wurden in wenig Äther aufgeschlämmt und mit einer ätherischen Diazomethanlösung versetzt. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wurden die Blätt-

chen des Methyläthers abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Prächtige goldgelbe klare rhombische Tafeln, die sich, ohne zu schmelzen, bei 170—175° zersetzen.

19,515 mgr Subst. gaben 43,375 mgr CO_2 und 6,305 mgr H_2O
4,115 mgr Subst. gaben 0,543 cm³ N_2 (20°, 712 mm)
$C_{15}H_{14}O_4N_2$ Ber. C 60,59 H 3,73 N 14,15%
Gef. „ 60,62 „ 3,61 „ 14,18%

1(N)-Phenyl-6-nitro-indo-phenazin (Chinoxalinderivat).

(Formel IV).

0,5 gr Phenyl-nitro-isatin werden mit 0,5 gr reinem o-Phenylendiamin in 50 cm³ Eisessig 15 Minuten gekocht. Nach kurzem Stehen in der Kälte werden die bereits während des Kochens ausgefallenen gelben Krystalle des Reaktionsproduktes abgesaugt und zweimal aus viel Eisessig umkrystallisiert. Das Indophenazin bildet hellgelbe Nädelchen, die erst über 310° unter Zersetzung schmelzen.

17,585 mgr Subst. gaben 45,675 mgr CO_2 und 5,800 mgr H_2O
4,525 mgr Subst. gaben 0,626 cm³ N_2 (17°, 712 mm)
$C_{20}H_{12}O_2N_4$ Ber. C 70,56 H 3,56 N 16,47%
Gef. „ 70,84 „ 3,69 „ 16,63%

Von Zinkstaub in Eisessig wird das Phenyl-nitro-phenazin zu einem in Mineralsäure leicht löslichen orangegelben Körper — anscheinend einer Aminoverbindung — reduziert.

1(N)-Phenyl-6-amino-isatin-3-phenylhydrazon.

(Formel VI).

0,47 gr reines Phenylhydrazon des Phenyl-nitro-isatins (Formel V) wurden mit 3 cm³ reinem Phenylhydrazin im Paraffinbad auf 160° erhitzt, bis nach etwa 30 Minuten die Stickstoffentwicklung beendet war. (Gemessen 94 cm³ N_2; berechnet 87 cm³ bei 18°, 735 mm). Die hellrote Flüssigkeit wurde warm in verdünnte Salzsäure gegossen und der schwerlösliche gelbe Niederschlag, offenbar das Chlorhydrat der Base, aus ammoniakhaltigem Alkohol umkrystallisiert. So erhält man die freie Aminoverbindung in leuchtend roten Nadeln vom Smp. 213° in einer Ausbeute von etwa 90% der Theorie; sie ist leichtlöslich in heissem Alkohol und Eisessig.

21,685 mgr Subst. gaben 58,200 mgr CO_2 und 9,590 mgr H_2O
0,1457 gr Subst. gaben 21,35 cm³ N_2 (8°, 741 mm)
$C_{20}H_{16}ON_4$ Ber. C 73,14 H 4,92 N 17,08%
Gef. „ 73,20 „ 4,95 „ 17,17%

Diacetylderivat.

0,25 gr der Aminoverbindung wurden mit 3 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt, wobei sich zunächst farblose Blättchen bildeten, welche durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad in orangegelbe Nadeln übergingen. Letztere wurden abgesaugt und zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Goldgelbe Nädelchen vom Smp. 255—256°.

20,295 mgr Subst. gaben 52,135 mgr CO_2 und 8,905 mgr H_2O
0,1426 gr Subst. gaben 16,80 cm³ N_2 (9°, 736 mm)
$C_{24}H_{20}O_3N_4$ Ber. C 69,87 H 4,89 N 13,59%
Gef. „ 70,06 „ 4,91 „ 13,65%

Isolierung von 4-Nitro-N-benzoyl-anthranil (Formel VII oder IX) und 4-Nitro-N-benzoyl-anthranilsäure (Formel X) aus den Nebenprodukten der Darstellung des 1(N)-Phenyl-6-nitro-isatins.

Der bei der genannten Reaktion erhaltene, in sehr verdünntem Ammoniak unlösliche gelbe Rückstand wird durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol zerlegt. Die ersten Fraktionen liefern fast reines Nitro-benzoyl-anthranil vom Smp. 178—179°, das nach wiederholter Krystallisation schwach gelbstichige Nadeln vom Smp. 179° bildet.

19,900 mgr Subst. gaben 45,480 mgr CO_2 und 5,220 mgr H_2O
0,0700 gr Subst. gaben 6,55 cm³ N_2 (11°, 733 mm)
0,0684 gr Subst. gaben 6,37 cm³ „ (11°, 733 mm)
$C_{14}H_8O_4N_2$ Ber. C 62,66 H 3,01 N 10,45%
Gef. „ 62,62 „ 2,94 „ 10,70; 10,65%

Aus den letzten Fraktionen lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisieren reine 4-Nitro-N-benzoyl-anthranilsäure in schwach gelblichen Blättchen vom Smp. 252° gewinnen.

0,0501 gr Subst. gaben 4,30 cm³ N_2 (9°, 740 mm)
$C_{14}H_{10}O_5N_2$ Ber. N 9,79 Gef. 9,98%

Das 4-Nitro-N-benzoyl-anthranil konnte mit Alkali in Benzoesäure und 4-Nitro-2-amino-benzoesäure gespalten werden (vergl. Diss. *W. Leonhardt)*; zur Aufklärung der Konstitution wurden die beiden obengenannten Verbindungen synthetisch dargestellt.

4-Nitro-N-benzoyl-anthranilsäure.

(Formel X).

4 gr reine 4-Nitro-anthranilsäure wurden mit 10 cm³ Benzoylchlorid auf dem Wasserbad erwärmt, bis die roten Nadeln in einen gelben Krystallbrei übergegangen waren. Die erkaltete Masse wurde darauf mit Alkohol verrührt, abgesaugt und mit Alkohol und Äther gut ausgewaschen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden schwach gelbliche Blättchen vom Smp. 252° erhalten, welche in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich sind. In warmem Alkali löst sich die Säure unter Salzbildung, bei längerem Kochen tritt Spaltung in Benzoesäure und Nitro-anthranilsäure ein. Die Nitro-benzoyl-anthranilsäure wurde mit dem obengenannten Reaktionsprodukt durch die Mischprobe identifiziert.

0,3260 gr Subst. gaben 27,85 cm³ N_2 (9°, 736 mm)
$C_{14}H_{10}O_5N_2$ Ber. N 9,79 Gef. N 9,87%

4-Nitro-N-benzoyl-anthranil.

(Formel VII oder IX).

2 gr reine 4-Nitro-benzoyl-anthranilsäure (voriges Präparat) wurden mit 10 cm³ Essigsäure-anhydrid fünf Minuten gekocht. Beim Erkalten krystallisierte das Nitrobenzoyl-anthranil in langen Nadeln aus, welche

abgesaugt und nochmals aus 10 cm³ Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert wurden. Lange, fast farblose Nadeln vom Smp. 179°, welche mit dem oben erwähnten Produkt durch die Mischprobe identifiziert wurden.

0,2070 gr Subst. gaben 18,95 cm³ N_2 (9°, 732 mm)
$C_{14}H_8O_4N_2$ Ber. N 10,45 Gef. N 10,55%

Labiles Additionsprodukt von 1 Mol. Essigsäure-anhydrid an 1 Mol. 2-Phenyl-6-nitro-isatogen.

20 cm³ Essigsäure-anhydrid werden mit 0,02 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt und bei 7—8° 2 gr Nitro-phenyl-isatogen eingetragen. Beim Rühren mit einem Thermometer treten allmählich hellgelbe Krystallflocken auf, während die Temperatur steigt; letztere muss durch zeitweise Kühlung unter 16° gehalten werden. Nach etwa 10 Minuten sind die roten Blättchen des Phenyl-nitro-isatogens verschwunden, und ein dicker Krystallbrei feiner gelber Nadeln hat sich abgeschieden, welcher nach halbstündigem Stehen abgesaugt wird. Nach wiederholtem Auswaschen mit eiskaltem Äther wird der Körper im Vakuum getrocknet; Ausbeute 2,60 gr = 93% der Theorie. Für die Analyse wird die Substanz in wenig kaltem Chloroform aufgelöst, erforderlichen Falles filtriert und bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt. Es scheiden sich feine gelbe Nadeln ab, leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther und Essigsäure-anhydrid. Beim trockenen Erwärmen spalten sich das Produkt bei 65—70°, in Lösung bereits von 45° an in seine Komponenten.

20,165 mgr Subst. gaben 43,025 mgr CO_2 und 7,260 mgr H_2O
0,1169 gr Subst. gaben 7,50 cm³ N_2 (10,5°, 746 mm)
0,0835 gr verloren bei 100° 0,0232 gr an Gewicht.
$C_{18}H_{14}O_7N_2$ Ber. C 58,36 H 3,81 N 7,57%
Gef. „ 58,19 „ 4,03 „ 7,48%
Gewichtsverlust durch Abspaltung von $(CH_3CO)_2O$ Ber. 27,7 Gef. 27,6%

Das Essigsäure-anhydrid-Äther-Gemisch (Mutterlauge) wurde in 200 cm³ Wasser gegossen und tüchtig geschüttelt. Am andern Tage wurde das ausgefallene Produkt aus Essigester umkrystallisiert und ergab gelbe Nädelchen von Smp. 195°, welche durch die Mischprobe mit dem früher beschriebenen[1]) stabilen Additionsprodukt vom Smp. 194—196° identifiziert wurden; mit dem „Triacetat" der Formel II, welches ebenfalls bei 194—195° schmilzt, wurde eine Depression von 20° erhalten.

[1]) Helv. **6**, 596, 601 (1923).

VITA.

Ich, *Werner Leonhardt* von Gerzensee (Bern), Sohn des Emil Leonhardt, eidgenössischer Zollbeamter und der Bertha, geb. Masshardt, wurde am 19. April 1899 in Chêne-Bougerie bei Genf geboren. Ich besuchte, nach Genf übergesiedelt, die dortige Ecole primaire bis 1910, in welchem Jahre meine Eltern nach Basel zogen. Hier, ein Jahr später dann von Binningen aus, besuchte ich zuerst die Untere Sekundar-, dann die Obere Realschule. 1917 bestand ich an dieser letzteren Anstalt die Maturität und immatrikulierte mich darauf an der Universität Basel.

Mein Studium galt den Naturwissenschaften mit Chemie als Hauptfach. Nach einer Unterbrechung von drei Semestern, in welcher Zeit ich mich praktisch betätigte, setzte ich das Studium fort und bestand im Frühjahr 1920 im anorganischen Institut das Vorexamen in anorganischer und physikalischer Chemie.

Nachdem ich im darauffolgenden Wintersemester auch das organische Vorexemen bestanden hatte, begann ich im Frühjahr 1921 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli die vorliegende Arbeit, welche ich im Frühjahr 1923 zu Ende führen konnte. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Ruggli für seine Ratschläge, die er mir während der ganzen Arbeit gab, den besten Dank auszusprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der HH. Professoren und Dozenten Bernoulli, Doerr, Faust, Fichter, Hagenbach, Mohrmann, Ruggli, Rupe, Senn, Spiro, Veillon, Zickendraht.

Allen diesen Herren spreche ich ebenfalls meinen besten Dank aus.